Über

1,2-Naphtochinon und Derivate desselben

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

HERBERT TEICHNER
aus Zabrze

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

HAMBURG
Druck von H. O. Persiehl
1906

Über

1,2-Naphtochinon und Derivate desselben

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

HERBERT TEICHNER

aus Zabrze

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

HAMBURG

Druck von H. O. Persiehl

1906

In Dankbarkeit

meiner lieben Mutter

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Dr. Hugo Weil in München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Hugo Weil für die gütige Unterstützung der Arbeit und Herrn Prof. Dr. Gustav Schultz für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszudrücken.

A. Theoretischer Teil.

Bei einer Reihe von Reaktionen, bei welchen die Entstehung von Derivaten des β-Naphtochinons vorausgesetzt werden müßte, insbesondere die Bildung eines Oxy-β-Naphtochinons bei Oxydationsvorgängen, erhält man stets als Endprodukte Derivate des 1,4-Naphtochinon, so daß es den Anschein hat, als ob, in der Naphtalinreihe wenigstens, die p-Chinon-Stellung gegenüber der o-Chinon-Stellung bevorzugt sei. Es bot ein gewisses Interesse, diese Beobachtungen noch an anderen Fällen zu studieren, da in neuerer Zeit von Kehrmann [1]) für eine ganze Reihe von Farbstoffen gegenüber der gebräuchlichen p-chinoiden-Formulierung eine o-chinoide aufgestellt worden ist, wenn es sich hierbei auch in den meisten Fällen um Derivate des Benzochinons handelt.

Wenn auch die oben erwähnte Umlagerung kein Beweis gegen die Kehrmannschen Anschauungen ist, so werden dieselben dadurch aber gewiß nicht wahrscheinlicher. Es kann aber gegen die bisher bekannte Enstehungsart des Oxynaphtochinons eingewendet werden, daß es niemals direkt, sondern auf verschiedenartigen Umwegen, sei es aus β-Naphtochinon-Derivaten oder denen des α-Naphtochinons erhalten wird[2]), wobei Umlagerungen wohl stattfinden können. Von diesem

[1]) Ann. d. Chem. 322, 1.

[2]) Martius, Griess, Ann. d. Chem. 134, 377.
Graebe, Ludwig, Ann. d. Chem. 154, 321.
Liebermann und Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 80.
Diehl, Merz, Berichte 11, 1315 (1878).
Baltzer, Berichte 14, 1900 (1881).
Korn, Berichte 17, 3021 (1884); u. a. m.
u. a. m. D. R.-P. No. 100703.

Standpunkte aus schien es angebracht, Versuche anzustellen, ob es denn nicht möglich sei, das β-Naphtochinon durch einen einfachen Oxydations-Prozeß in ein Oxy-β-Naphtochinon zu verwandeln. Die Aufgabe erschien nicht ohne Schwierigkeit, da einerseits saure Oxydationsmittel, wie Chromsäure, das β-Naphtochinon aufspalten,[1]) andererseits alkalische Oxydationsmittel, wegen der Empfindlichkeit des Chinons gegenüber Alkalien anfangs nicht in Betracht zu kommen schienen.

Außerdem ist die Einwirkung von Hypochloriten auf β-Naphtochinon schon von Bamberger[2]) und Zincke[3]) studiert worden und hat zum Isonaphtazarin, wie zur Phenylglycerincarbonsäure geführt, so daß die Auswahl an oxydierenden Agentien für meine Versuche etwas beschränkt erschien. Ich habe nichtsdestoweniger eine Reihe von sauren sowie alkalischen Oxydationsmitteln mit dem zu erwartenden negativen Erfolge versucht; auch meine Hoffnung, durch gemäßigte Einwirkung von Chlorkalk zu einem neuen Oxy-β-Naphtochinon zu gelangen, welches Bamberger in Spuren beobachtet haben will, hat sich nicht erfüllt.

Wider alles Erwarten hat es sich gezeigt, daß man trotzdem Naphtochinon in einer alkalischen Flüssigkeit zu einem Oxynaphtochinon oxydieren kann, wenn man ein Oxydationsmittel wählt, welches einerseits das gebildete neue Produkt nicht weiter verbrennt und andererseits doch intensiv genug wirkt, um die zersetzende Wirkung des Alkali auf das Naphtochinon gegenüber der des Oxydationsmittels zurücktreten zu lassen. Ein solches Mittel bot eine alkalisch gemachte, verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die sich merkwürdigerweise niemals durch

[1]) Chattaway, Soc. 67, 663.
[2]) Bamberger, Kitschelt, Berichte 25, 892 (1892).
[3]) Zincke, Scharfenberg, Berichte 25, 405 (1892).

äquivalente Mengen von Natriumsuperoxyd oder Metallsuperoxyden überhaupt, mit oder ohne Zusatz von weiterer Natronlauge ersetzen ließ.

Übergießt man β-Naphtochinon mit dieser Flüssigkeit, so findet eine augenblickliche Auflösung statt und nach kurzer Zeit, manchmal erst auf Zusatz von weiterer konzentrierter Natronlauge scheiden sich rote Kriställchen aus, oft mit grünem metallischem Reflex, die nichts anderes sind als das Natriumsalz des β-Oxy-α-Naphtochinons. Es findet also auch bei diesem verhältnismäßig durchsichtigen Prozeß keine Bildung eines Oxy-β-Naphtochinons statt. Das Verfahren eignet sich sehr wohl, das β-Oxy-α-Naptochinon rasch darzustellen und liefert gute Ausbeuten.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch die 1,2-Naptochinon-6-monosulfosäure und man erhält aus hr die 2-Oxy-1,4-Naphtochinon-6-monosulfosäure, welche bisher nur aus β-Naphtochinon-α_2, β_3-disulfosäure durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt wurde.[1]) Ganz verschieden hiervon war das Verhalten der 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure, was man schon an rein äußerlichen Merkmalen erkennen kann. Die Oxydations-Lösung wird hier nicht rot, sondern sie geht durch braun, violett in ein intensives Gelb über. Durch Zusatz von Kochsalz lassen sich hier nur Spuren einer gelben Substanz abscheiden. Diese löst sich in Wasser mit gelber Farbe, welche beim Zusatz von Alkalien intensiver wird, dagegen beim Ansäuern verschwindet.

Ich erkläre mir diesen, von den früher geschilderten so wesentlich abweichenden Oxydationsvorgang in der Weise, daß hier ein wirkliches Derivat des β-Naphtochinons entstanden ist, indem die 3-ständige Sulfo-

---

[1]) D. R. P. Nr. 100 703.

gruppe dessen Umlagerung in die gegen Alkali beständigere 1,4-Naphtochinon-Form verhindert hat.

Wenn dies wirklich der Fall war, so schien mir diese 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure auch geeignet, einen wichtigen Beitrag zur Lösung der bekannten Streitfrage nach der Konstitution der Chinonhydrazone bezw. der Oxynaphtalin-Azofarbstoffe zu liefern. Während man nämlich eine Zeitlang geneigt war, die Oxyazofarbstoffe als Chinonhydrazone zu betrachten, ist diese Ansicht in letzter Zeit durch mehrere Abhandlungen wieder zweifelhaft geworden.[1])

Bei der überaus großen Ähnlichkeit, welche die aus β-Naphtolderivaten und diazotiertem Anilin einerseits, sowie die aus Abkömmlingen des β-Naphtochinons und Phenylhydrazin andererseits bisher dargestellten Produkte zeigen, war es wohl anzunehmen und auch plausibel, daß diese beiden Körperklassen nur stellungsisomer sind, daß also beide entweder Chinonhydrazone oder Oxyazokörper darstellen. Gegen die erstere Auffassung spricht außer den in der Literatur bereits angeführten Angaben schon die Tatsache der außerordentlichen Beständigkeit genannter Verbindungen, welche also die den β-Naphtochinonderivaten im allgemeinen eigentümliche leichte Zersetzlichkeit, besonders gegen Alkali, nicht zeigen.

Im auffallenden Gegensatze zu diesen bisher bekannten Azo- bezw. Hydrazin-Derivaten steht das Kondensationsprodukt, welches ich mit vieler Mühe aus der 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure durch Behandlung mit Phenylhydrazin habe darstellen können.

---

[1]) H. Goldschmidt, Berichte 24, 2300 (1891); 25, 1324 (1892); 38, 1098 (1905).
G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl., 2 Bd., S. 71 ff.
R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl., S. 31 ff. und S. 61.
Liebermann, Berichte 16, 2858, (1883).
Zincke, Berichte 17, 3032 (1884), 21, 3026 (1888) etc. u. a. m.

Alle auf ähnliche Versuche sich beziehenden Angaben der Literatur sprechen von der starken, stets auftretenden Gasentwicklung, welche zu weitgehenden Zersetzungsprodukten führt.

Es sind aber weder die gewünschten Kondensationsprodukte noch die Zersetzungsprodukte isoliert worden.[1])

Es ist mir nun nach einer überaus großen Zahl von Versuchen geglückt, aus den Einwirkungsprodukten von Phenylhydrazin auf 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure eine, in orangefarbenen Nadeln kristallisierende, Substanz zu isolieren, welche die normale, zu erwartende Zusammensetzung zeigt, in ihren Eigenschaften dagegen von den bisher bekannten und als identisch angesehenen Produkten ganz erheblich abweicht. Im Filtrate konnte ich mit Kochsalz das Phenylhydrazinsalz der 1,2-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure abscheiden, welches aus Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert.

Ich habe wohl die in dem zweiten Teile näher angegebenen Bedingungen festgelegt, die neue Substanz immer mit Sicherheit, wenn auch nur in geringen wechselnden Mengen zu erhalten. Es ist mir aber nicht gelungen, die Nebenreaktionen zu verhindern und größere Ausbeuten des gesuchten Kondensationsproduktes zu erzielen.

Schon durch das in die Augen springende äußere Merkmal des Farbenunterschiedes (orangefarbene Nadeln von minimaler Färbekraft) kennzeichnet sich das neue Produkt als verschieden von dem als ein kräftiges Ponceau (Ponceau 2 G) bekannten Farbstoff aus „R"-Salz und diazotiertem Anilin.

Nicht weniger als durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet es sich von dem Farbstoff durch seinen chemischen Charakter, so z. B. wird es durch Kochen

---

[1]) Zincke u. Bindewald, Berichte 17, 3030 (1884).
Möhlau u. Kriebel, Berichte 28, 3095 (1895).

mit Phenylhydrazin in wässerig-alkoholischer Lösung glatt in das schon oben erwähnte Hydrazinsalz der 1,2-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure übergeführt, während der Farbstoff selbst bei tagelanger gleicher Behandlung unverändert bleibt.

Durch Kochen mit Natriumbisulfit erhält man aus dem Hydrazinkörper eine farblose Lösung, welche auf Zusatz von Säuren das Ausgangsmaterial nicht zurückliefert, während der Farbstoff hierbei unverändert zurückerhalten wird.

Es kann somit keinem Zweifel mehr unterliegen, daß hier ein wahres „Chinonhydrazon" vorliegt, und daß die bisher bekannten Körper analoger Entstehungsart wirkliche Oxyazofarbstoffe repräsentieren.

Wahrscheinlich verhindert auch hier die 3-ständige Sulfogruppe die Umlagerung des primär gebildeten Körpers, des Chinonhydrazons in einen Oxyazofarbstoff.

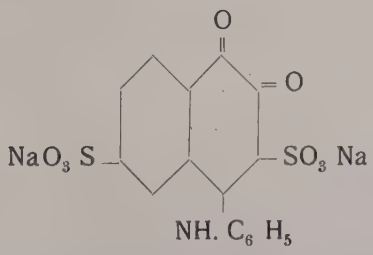
Ich habe mich davon überzeugt, daß Sulfogruppen in anderer Stellung diese Wirkung keineswegs ausüben. So z. B. gleicht die aus 1,2-Naphtochinon-6-monosulfosäure und Phenylhydrazin erhaltene Substanz in jeder Beziehung dem Farbstoff (Croceïnorange) aus Schäffersalz und diazotiertem Anilin. Diese beiden zeigen ein beständiges Verhalten beim Kochen mit Phenylhydrazin, Natriumbisulfit, etc. und sind auch analog in ihrem Färbevermögen.

Ähnliche Zweifel, wie sie bisher bezüglich der Konstitution der Oxyazofarbstoffe bestanden haben, lassen sich auch bezüglich derjenigen Einwirkungsprodukte äußern, die man aus Anilin und β-Naphtochinon, bezw. seinen Derivaten erhält, obgleich hier die Formulierung als Derivate des β-Oxy-α-naphtochinons schon allgemein bevorzugt wird.

Ist dieses richtig, so war es wahrscheinlich, daß ich auch in diesem Falle durch die Einwirkung von Anilin auf 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure

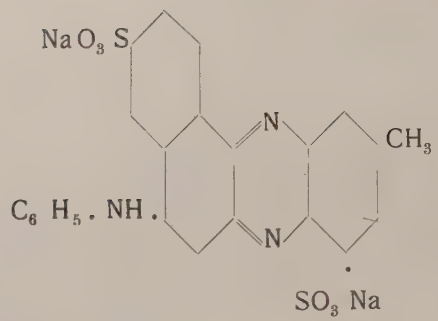
(im folgenden kurz R-Chinon genannt) ein Anilino-Produkt erhalten würde, das in seinen wesentlichen Eigenschaften von den bisher bekannten verschieden ist. Diese Erwartung hat sich in der Tat bestätigt. Wie das Phenylhydrazin-Einwirkungsprodrukt, so unterscheidet sich auch das durch Kondensation des Anilins mit β-Naphtochinon-3,6-disulfosäure erhaltene Produkt von den bisher bekannten, analog dargestellten Verbindungen, wozu auch die Einwirkung von Anilin auf β-Naphtochinon selbst gehört, durch seine weniger intensive Färbung und insbesondere durch den Umstand, daß es sich mit o-Toluylendiamin[1]) zu einem für o-Diketone (β-Naphtochinon) charakteristischen Kondensationsprodukte[2]) von blutroter Farbe verbindet.

Ich habe vergleichsweise auch das aus Anilin mit 1,2-Naphtochinon-6-monosulfosäure (im folgenden kurz „S"-chinon genannt) erhaltene Produkt in gleicher Richtung untersucht, und es ist mir nicht gelungen, dasselbe mit o-Toluylendiamin in ähnliche Reaktion zu bringen, so daß alle Berechtigung zu der Annahme vorliegt, daß ich auch bei dem besonderen Falle der Einwirkung von Anilin auf R-chinon ein wahres β-Derivat von der Formel



erhalte. Das Kondensationsprodukt desselben mit o-Toluylendiamin besitzt dann die folgende Formel

[1]) Witt und Kaufmann, Berichte 24, 3163 (1891).
Hantower und Täuber, Berichte 31, 2158 (1898).
[2]) Hinsberg, Berichte 17, 318 (1884); 18, 1228 (1885).



Die Untersuchung dieser Verhältnisse wurde ganz unverhältnismäßig erschwert durch den Umstand, daß genaue Vorschriften über die Darstellung des Ausgangsmaterials nicht existieren.

Was zunächst das β-Naphtochinon selbst anlangt, so besteht wohl für seine Darstellung eine recht brauchbare Vorschrift, die jndessen bei Herstellung größerer Mengen infolge des notwendig werdenden Einleitens von Schwefelwasserstoff bezw. der Anwendung von Schwefelammonium[1]) sich recht lästig gestaltet.

Ich habe nun gefunden, daß sich diese etwas unhandliche Reduktionsmethode ersetzen läßt durch eine Zinkstaub-Reduktion in 60 % iger Schwefelsäure, welche zwar etwas langsam, aber recht ausgiebig verläuft, da die nachfolgende Oxydation des nicht weiter isolierten 1-Amino-2-Naphtols quantitative Ausbeuten an β-Naphtochinon liefert.

Diese neue Methode gibt auch dann vortreffliche Resultate, wenn man nach dem Verfahren von Henriques und Ilinsky[2]) das 1-Nitroso-2-Naphtolzink herstellt und dieses direkt mit der 60 % igen Schwefelsäure in Reaktion bringt.

---

[1]) Liebermann und Jacobson, Annalen 211, 49.
Liebermann, Berichte 16, 2862 (1883).
Stenhouse und Groves, Annalen 189, 153.

[2]) Berichte 18, 705 (1885).

Viel mehr Schwierigkeiten als die Darstellung des β-Naphtochinons selbst, bot die der entsprechenden sulfierten Derivate. Die Aminonaphtolsulfosäuren sind bisher meist nur aus den betreffenden Azofarbstoffen isoliert und die entsprechenden Chinone durch Oxydation dieser Aminoverbindungen mit Salpetersäure erhalten worden; zwei Verfahren, von denen das erstere recht umständlich und das zweite außerordentlich unsicher und wenig ausgiebig ist.

Ich habe nun nach wiederholten Versuchen gefunden, daß man die Aminokörper in viel einfacherer Weise und mit vorzüglichen Ausbeuten aus den quantitativ entstandenen Nitrosoverbindungen herstellen kann, wenn man dieselben, in einer natürlich für jeden einzelnen Fall besonders auszuarbeitenden Weise mit Zinkstaub und Säure behandelt, und daß sich dann diese Aminoverbindungen im Gegensatze zu den Angaben von Witt [1]) durch Chromsäure in schwefelsaurer Flüssigkeit in außerordentlich einfacher und recht ergiebiger Weise in die entsprechenden Chinonsulfosäuren überführen lassen. [2])

Eine Bildung der Eisen- bezw. Chromverbindungen, welche nach Witt der glatten Entstehung der Chinone hinderlich sein sollen, habe ich bei meinen zahlreichen Versuchen und Ausführungen nicht wahrnehmen können.

Ich machte dagegen die ebenso interessante als lehrreiche und diesbezügliche Anschauungen bestätigende Beobachtung, daß bei einem Mangel an oxydierendem Agens als Zwischenprodukte die Bildung von dunkelgefärbten Substanzen auftritt, welche wohl Chinhydrone sind, und daß also die Oxydation stets über diese Zwischenstufe hin verläuft. Man kann diese

---

[1]) Berichte, 24, 3154 (1891). D. R. P. No. 50506.

[2]) Herr Professor Dr. G. Schultz teilt mir bei Begutachtung vorliegender Arbeit mit, daß diese Methode in der Praxis schon lange angewendet wird. (Brillant-Alizarinblau).

Substanzen leicht solieren; sie boten mir aber kein weiteres Interesse. Für die Darstellung der Chinone ist es aber wichtig, daß man mehr als die berechnete Menge Chromsäuregemisch in Anwendung nehmen muß. Wahrscheinlich verläuft die Oxydation der Amidogruppe bis zu freiem Stickstoff.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Chinone, etc.

I. 1,2-Naphtochinon.

a) 1-Nitroso-2-Naphtol.

Die Darstellung des 1,2-Naphtochinons erfolgte, wie die aller zu vorliegender Arbeit benötigten Chinonderivate auf dem Umwege über die 1-Nitrosoverbindungen des 2-Naphtols durch Reduktion zum 1-Amino-2-Naphtol (1-Amino-2-Oxynaphatalin) und Oxydation des letzteren.

Zur Darstellung des Nitrosokörpers diente mir vorzugsweise die schöne Methode von Henriques und Jlinsky.[1])

72 g β-(2)-Naphtol wurden in reinem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 54 g Zinkchlorid vereinigt. Man ergänzt das Volumen der filtrierten Lösungen auf 432 cc mit Alkohol derselben Stärke und läßt nun zu der auf einem Wasserbade zum Kochen erhitzten Flüssigkeit eine wässerige, konzentrierte Lösung von 36 g Natriumnitrit anfangs sehr langsam, später rascher zulaufen. Man setzt das Erhitzen fort, bis die Entwicklung roter Dämpfe aufhört. Das ganze Verfahren nimmt etwa 1—1½ Stunden in Anspruch. Vergleichsweise habe ich auch die von Lagodzinski und Hardine[2]) vorgeschlagene Vereinfachung angewendet. Ich habe aber gefunden, daß das langsame Eintropfen einer großen Menge verdünnter Schwefelsäure unter beständigem, kräftigem Rühren von

[1]) Berichte 18, 705 (1885).
[2]) Berichte 27, 3076 (1894).

Hand, wie bei diesem Verfahren notwendig wird, weitaus mehr Zeit in Anspruch nimmt als das erstere Verfahren. Außerdem entziehen sich hier leicht größere Mengen von β-Naphtol der Nitrosierung. Der sonst vielleicht in Betracht kommende, bisher begründete Nachteil des Verfahrens von Henriques und Jlinsky, daß man nicht direkt das Nitrosonaphtol selbst, sondern dessen Zinksalz erhält, kam für meine Zwecke ganz in Fortfall, da es sich bald zeigte, daß das rohe Zinksalz zur Reduktion völlig geeignet war. Das Absaugen des grob kristallinischen Zinksalz-Niederschlages nahm nur wenige Minuten in Anspruch, während das nach dem Verfahren von Lagodzinski und Hardine entstehende freie Nitrosonaphtol sich in fein verteilter, pastöser Form abscheidet und sich nur schlecht filtrieren und noch weniger gut auswaschen läßt, so daß diese Operationen Tage in Anspruch nehmen. Im übrigen habe ich die Beobachtung gemacht, daß sich auch aus dem rohen Zinksalz von Henriques und Jlinsky viel leichter reines 1-Nitroso-2-Naphtol darstellen läßt, als dies die genannten Forscher angeben.

Ich habe nämlich gefunden, daß das -Nitroso-β-Naphtolzink in 60 %iger Schwefelsäure in der Wärme leicht löslich ist. Durch Eingießen dieser Lösung in viel Wasser erhält man eine Abscheidung von rohem Nitrosonaphtol, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol in schönen, orangebraunen Prismen in recht guter Ausbeute erhalten wird und sofort den Schmelzpunkt 109—110° C. zeigt. Ich habe nicht entscheiden können, ob die Löslichkeit des α-Nitroso-β-Naphtols in dieser mäßig konzentrierten Schwefelsäure eine rein mechanische ist oder auf einer Art Salzbildung beruht, wenn mir auch letzteres wahrscheinlich erschien.

Ich will hierbei nicht unerwähnt lassen, daß durch Einwirkung des weiter unten [1]) näher beschriebenen

[1]) diese Abhandlung S. 35.

Oxydationsgemisches, eine stark alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung, auf Nitrosonaphtol das 1-Nitro-2-Naphtol entsteht, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 103° C. schmilzt. Man kann auf diese Weise leicht die Nitroverbindungen aus den Nitrosoverbindungen herstellen.

b) Reduktion des 1-Nitroso-2-Naphtols.

20 g (1 Teil) rohes Nitrosonaphtolzinksalz werden mit wenig Wasser angeteigt, mit 100 cc (5 Teile) 60 Gew. % iger Schwefelsäure versetzt und unter Rühren von Hand in ein Becherglas auf 200 cc (10 Teile) Eiswasser gegossen. In die nunmehr mechanisch kräftig gerührte Flüssigkeit werden 18 g (0,9 Teile) Zinkstaub, in kleinen Portionen vorher mit Wasser angeschlämmt, eingetragen, wobei die auftretende Erwärmung durch äußere Kühlung und gelegentliches Einwerfen von etwas Eis zurückgehalten wird. Ich habe beobachtet, daß es zweckmäßig ist, die Temperatur zwischen 15 und 20° C über Null zu halten. Nach mehrstündigem Rühren war alles bis auf etwas Zinkstaub in Lösung gegangen. Manchmal bleiben allerdings noch geringe Mengen von schwefelsaurem 1-Amino-2-Naphtol ausgeschieden, die durch Zusatz von wenig wärmerem Wasser gelöst werden. Läßt man aber die Temperatur während der Reduktion erheblich über 20° C steigen, so bilden sich schwarze Ausscheidungen, die auch durch sehr energische nachträgliche Einwirkung von Reduktionsmitteln nicht mehr in Aminonaphtol übergeführt werden und wahrscheinlich dem Dinaphtyldichinhydron entsprechen. Diese Art der Reduktion ist außerordentlich einfach und vermeidet insbesondere das sehr lästige, tagelange Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung des

1-Nitroso-2-Naphtols, wie das Verfahren von Groves [1]) erfordert.

Zum Zwecke der Darstellung des 1,2-Naphtochinons wurde die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung direkt verwendet ohne vorherige Isolierung des Reduktionsproduktes, was jedoch durch Aussalzen leicht geschieht. Um reines, in weissen, glänzenden Nadeln kristallisierendes Aminonaphtol zu erhalten, ist es angezeigt, die Lösung vor dem Aussalzen mit etwas schwefliger Säure oder Natriumbisulfit zu versetzen.

c. Oxydation des 1-Amino-2-Naphtols.

22 g (1,1 Teil) Natriumbichromat werden in Wasser gelöst, mit 33 g (1,6 Teil) Schwefelsäure, enthalten in 55 cc 60 Vol. %iger Verdünnung versetzt und nun in diese mit Eis gekühlte Oxydationsflüssigkeit die vorhin erhaltene Lösung des 1-Amino-2-Naphtols möglichst mit einem Schlage eingegossen. Nach kräftigem Rühren beginnt sofort die Ausscheidung eines orangefarbenen Niederschlages, der nach einhalbstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser völlig neutral, säurefrei gewaschen werden muß. Es wäre unangebracht, wollte man der geringen Löslichkeit des Chinons wegen das Auswaschen vorher unterbrechen und ebenso falsch, das auf geglühtem Porzellan entwässerte Produkt im Schwefelsäure-Exsikkator zu trocknen. Man verwendet hierzu für die reinen Präparate der ganzen Arbeit am besten einen evakuierten oder einen mit Kohlendioxyd gefüllten und mit Chlorcalcium beschickten Trockenapparat.

Das so erhaltene 1,2-Naphtochinon ist direkt rein und zeigt den Zersetzungspunkt 115-120 ° C.

---

[1]) Soc. 45,296.

Ich habe ferner die sehr interessante Beobachtung gemacht, daß es fehlerhaft wäre, das Chromsäuregemisch in die Aminonaphtol-Lösung einzutragen, namentlich, wenn dies nicht mit einem Male geschehen kann.

Man kann sich mit Leichtigkeit überzeugen, daß überschüssiges Aminonaphtol auf langsamen Zusatz von Chromsäure mißfarbige Ausscheidungen gibt, die dann auch durch Zusatz von mehr des oxydierenden Agens nicht mehr in Naphtochinon übergeführt werden, sondern kompliziertere Verbindungen liefern, u. a. auch wahrscheinlich Phenylglycerincarbonsäure, etc., sich also wesentlich anders verhalten, als dies von den sulfierten Derivaten gesagt wird. [1])

Die Ausbeute an Naphtochinon ließ bei normalem Verlauf der genannten Operation nichts zu wünschen übrig.

Ich erhielt z. B. 34 g 1,2-Naphtochinon aus 34 g angewendetem, technisch reinem β-Naphtol, was also 91 % der theoretischen Ausbeute entspricht.

Zur weiteren Feststellung der Identität des erhaltenen 1,2-Naphtochinons habe ich dieses selbst, sowie das weiter daraus dargestellte Dinaphtyldichinon der Reduktion unterworfen, weil diese charakterisierte Produkte liefert.

1. Reduktion des 1,2-Naphtochinons zu 1,2-Naphtohydrochinon.

Ich habe gefunden, daß die Literaturangaben in dieser Beziehung eine kleine Lücke aufweisen, insofern als man bei Behandlung erheblicher Mengen von Naphtochinon mit Schwefeldioxyd eine ganz beträchtliche Verschmierung und nur sehr geringe Mengen von Naphto-

[1]) Seite 15, 27 dieser Abhandlung.

Hydrochinon erhält. [1]) Es gelingt aber mit auffallender Leichtigkeit, das letztere quantitativ aus dem Naphtochinon herzustellen, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß stets ein großer Überschuß von Schwefeldioxyd vorhanden ist. Man verfährt demgemäß am besten so, daß man das fein suspendierte oder noch besser in Essigsäure bezw. Ameisensäure gelöste Naphtochinon langsam in eine starke Lösung von Schwefeldioxyd einträgt unter Vermeidung größerer Erwärmung und durch gleichzeitige Zuführung von gasförmigem Schwefeldioxyd dafür Sorge trägt, daß das verbrauchte Reduktionsmittel sofort wieder ergänzt wird.

Das Dioxynaphtalin scheidet sich schon während des Eintragens der späteren Anteile des 1,2-Naphtochinons aus und beim längeren Stehen ist die Kristallisation eine vollständige. Das auf diese Weise hergestellte Produkt zeigt die bekannten Eigenschaften, langanhaltendes ätzendes Gefühl der damit befeuchteten Hautstellen und Dunkelwerden derselben, Löslichkeit in Alkalien, etc. Es läßt sich aus mit Schwefeldioxyd angesäuertem Wasser leicht umkristallisieren, zeigt dann den Schmelzpunkt 60° C. und eine gute Haltbarkeit an der Luft. Charakteristisch ist seine leichte Oxydierbarkeit in wässeriger Lösung, welche es zur Verwendung als photographischer Entwickler geeignet macht.

Ferner beobachtete ich bei weiteren Versuchen, daß es sich selbst in wässeriger Lösung mit Anilin zu dem Anilinonaphtochinon verbindet, was bisher nur von dem α-Derivat bekannt war. Die rote, aus Alkohol umkristallisierte Anilinoverbindung zeigt den Schmelzpunkt 240° C. und besitzt salzbildende Eigenschaften.

---

[1]) Die Entstehung der Schmieren ist eine Folge der kombinierten Einwirkung des reduzierten Materials auf das noch unveränderte, zumal ferner hinlänglich bekannt ist, daß Naphtochinon beim Stehen mit Schwefelsäure in Derivate des blauschwarz gefärbten Dinaphtyldichinchydrons übergeht.

Sie erleidet beim Kochen mit Alkohol eine Veränderung, die ich nicht weiter feststellte und zeigt dann einen höheren, ungenauen Schmelzpunkt, worauf wohl die in der Literatur vorhandenen, verschiedenen Angaben zurückzuführen sind.

2. Darstellung und Reduktion des Dinaphtyldichinons.

Zur Darstellung des Dinaphtyldichinons trägt man 5 g 1,2-Naphtochinon in wenig 60 Vol. %ige Schwefelsäure ein, teigt an und ergänzt auf 10 Teile, gleich 50 cc Flüssigkeit. Diese Suspension, nicht Lösung, wie es in der Literatur fälschlich heißt, verändert die Farbe allmählich und geht nach 10 Minuten langem Erwärmen auf einem ca. 60° C. heißen Wasserbade ganz in blauschwarz über; man verdünnt mit Wasser und trägt das Dichinhydron nach dem Erkalten rasch in die Oxydationsflüssigkeit ein, welche in 40 %iger Verdünnung 3 g Na_2 Cr_2 O_7 und 5 g H_2 SO_4 enthält. Man digeriert nun einige Zeit, bis die blauschwarze Farbe einer orangegelben des Dinaphtyldichinons Platz gemacht hat und saugt durch ein dichtes Leinenfilter ab.

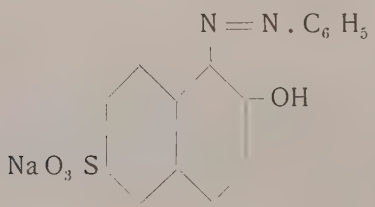
Zur Reduktion trägt man das Produkt in Alkohol und Eisessig ein und setzt dann diese Lösung allmählich einer 10 %igen, wässerigen Auflösung von Schwefeldioxyd zu. Man unterstützt die Reduktion durch Einleiten von Schwefeldioxyd-Gas und läßt dann stehen. Es scheiden sich schöne, weiße Kristalle, sternartig gruppiert ab, welche bei 176—178° C. schmelzen und Tetraoxydinaphtyl sind.

Auch hier beobachtete ich Schmieren, wenn ich nach den alten Literaturangaben arbeitete.

II. 1,2-Naphtochinon-6-monosulfosäure.

1. 1-Nitroso-2-Naphtol-6-monosulfosäure.

Für die Darstellung der 1-Amino-2-Naphtol-6-monosulfosäure wird bisher nur der Weg aus dem Croceïnorange:



(erhalten durch Kombination von diazotiertem Anilin mit Schäffer-Salz) durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure als gangbar angesehen. Ich habe gefunden, daß sich diese Substanz mit mindestens der gleichen Leichtigkeit und sehr viel bequemer aus der von Meldola[1]) zuerst gefundenen Nitrosoverbindung des Schäfferschen Salzes durch Reduktion mit Zinkstaub herstellen läßt. Im Gegensatze zu der Darstellung des Amidonaphtols, welche nur langsam und unter sorgfältiger Abkühlung vor sich zu gehen hat, ist hier eine energische Reduktion, bei welcher sich die Reaktionswärme bis auf 60 bis 70° C. steigern darf, von Vorteil.

[1]) Chem. News 42, 175; Berichte 13, 1994 (1880).

Ich habe die Nitrosierung wie folgt vorgenommen:

100 g[1]) Schäffer-Salz werden unter Erwärmen in 1½ Liter Wasser gelöst und die hierauf filtrierte und gekühlte Flüssigkeit mit 150 cc konz. Salzsäure stark sauer gemacht. Unter beständigem Rühren und Kühlen auf 10 - 15° C. setzt man eine konzentrierte, wässerige Lösung von 27 g Natriumnitrit tropfenweise zu und läßt noch einige Zeit nachrühren.

Vergleichende Versuche haben gezeigt, daß dieses Verfahren ergiebiger ist als die Nitrosierung in schwefelsaurer Flüssigkeit, umsomehr als sich hier die Nitrosoverbindung fast quantitativ ausscheidet und die nachsalzbaren Anteile sehr gering sind.

2. 1-Amino-2-Naphtol-6-monosulfosäure.[2])

Zur Reduktion wurde das erhaltene Nitrosoprodukt abgesaugt, ausgewaschen, in Wasser suspendiert und nun unter kräftigem, raschem Rühren 60 g mit Wasser angemachter Zinkstaub mit einem Male und 400 cc konzentrierte auf 600 cc Flüssigkeit verdünnte Salzsäure in einem dünnen Strahle zugegeben. Es erfolgt eine starke Temperaturerhöhung, die man keineswegs mäßigen darf. Die Flüssigkeit erfüllt sich bald mit einem Brei farbloser Kristalle. Die so erhaltene Rohsäure ist zinkhaltig und geht beim Versuche, sie aus Soda oder aus neutralem Natriumsulfit umzulösen, in ihr Zinksalz über, welches selbst nur äußerst schwer durch die genannten Agentien wieder gespalten wird. Es empfiehlt sich daher die vorherige Trennung vom Zink,

[1]) Es ist angezeigt, die Reinheit des Ausgangsmaterials, Schäffer-, R-Salz, etc., durch Titration festzustellen, um dann mit ganzen Bruchteilen des Molekulargewichtes arbeiten zu können.

[2]) Deren Na-Salz ist das Eikonogen von M. Andresen und Witt, Farbenindustrie 1, 187.
Schultz, Steinkohlenteer I, 232.

was durch längeres Digerieren mit verdünnter Salzsäure in der Wärme vollständig erreicht werden kann. Man löst dann die Rohsäure in der Wärme in neutralem Sulfit und filtriert die Lösung in Salzsäure ein, wodurch sie sich, beim Erkalten besonders, in schönen Kristallen ausscheidet und ein reines Präparat der freien 1-Amino-2-Naphtol-6-monosulfosäure darstellt.

Zur Vermeidung großer Mengen Salzsäure erscheint es für manche Zwecke ebenso gut, aus der Sulfitlösung durch Aussalzen das Natriumsalz (Eikonogen) abzuscheiden oder dieselbe zur Kristallisation einzuengen.

Nach den Angaben von Witt[1]) wird die Überführung der 1-Amido-2-Naphtol-6-monosulfosäure in die

3. 1,2-Naphtochinon-6-monosulfosäure

am besten bewerkstelligt durch Oxydation mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht, Bleisuperoxyd, molekularem Chlor oder Brom. Ich habe gefunden, daß es zumindest einer sehr großen Übung bedarf, um die Substanz auf die von Witt etwas fragmentarisch angegebenen Weisen herzustellen und zu isolieren. Die Anwendung von Chlor, Brom, Bleisuperoxyd bedingt z. B. große Flüssigkeitsmengen, aus welchen die in Wasser verhältnismäßig leicht lösliche Chinonsulfosäure nur schwer zu gewinnen sein dürfte. Auch bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure ist es mir nur in einigen Fällen gelungen, das von genanntem Forscher beschriebene Ammoniumsalz in recht mäßiger Ausbeute zu erhalten, so daß alle diese Methoden weit zurückstehen gegen das von mir aufgefundene Verfahren der Oxydation mit Chromsäure, was Bequemlichkeit der Ausführung und Güte der Ausbeute anlangt[2]). Es ist zu sehr in der Natur des darzustellenden Produktes

[1]) D. R. P. No. 50506/22.
[2]) Vgl. S. 15, Fußnote.

begründet, als daß dieses Verfahren nicht auch schon von Witt versucht worden wäre. Witt ist jedoch auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangt und schreibt dies dem Umstande zu, daß das primär entstandene Chinon durch den Übergang in seine Chrom- bezw. Eisen-Verbindung, wenn man nach Wichelhaus Eisenchlorid als Oxydationsmittel versucht, sich der Reindarstellung entzieht, ohne hierfür direkte Beweise zu bringen. Auch mir ist es nicht gelungen, eine derartige Metallverbindung des Chinons zu isolieren, wiewohl schon der Metallspatel in nasses Chinon gesteckt, Salze zu liefern scheint. Ich glaube vielmehr, die Mißerfolge von Witt einem ähnlichen Umstande zuschreiben zu müssen, der, wie eingangs erwähnt, beim 1-Amino-2-Naphtol selbst zu schlechten Oxydationsresultaten führt. Es ist dies wohl der Mangel entweder an Oxydationsmittel oder an genügend Schwefelsäure, um das Oxydationsmittel wirksam zu machen. Es muß zumindest soviel Chromsäure angewendet werden, daß auch die bei der Reaktion sich abspaltende Aminogruppe zu Stickstoff verbrannt wird. Bei Anwendung von zu wenig Oxydationsmittel bezw. Säure entstehen dunkelgefärbte Körper, wie ich das schon bei Gelegenheit der Oxydation des 1-Amino-2-Naphtols selbst erwähnt habe, die aber in diesem Falle der sulfierten Derivate durch weiteren Zusatz von Chromsäure leicht in die schöne, in gelben Kristallen sich ausscheidende Chinonsulfosäure übergeführt werden können,[1]) wie solche auf Zusatz von Kochsalz die Flüssigkeit breiartig erfüllen.

Das Verfahren selbst gestaltet sich folgendermaßen:

6 g 1-Amino-2-Naphtol-6-monosulfosäure werden mit wenig Wasser angeteigt, mit 150 cc 20 %iger

[1]) Der Grund, warum hier die Überführung der dunkel gefärbten Produkte in das entsprechende Chinon gelingt, was beim 1-Amino-2-Naphtol selbst nicht der Fall war, liegt wohl in diesen Fällen in der Löslichkeit der hier entstandenen Zwischen- wie entstehenden Endprodukte.

Schwefelsäure und 75 cc 25 %iger Kochsalzlösung oder auch Wasser allein versetzt und nun in die gekühlte Suspension rasch 8,5 cc 50 %iger Natriumbichromatlösung eingegossen. Es tritt zuerst Lösung ein und manchmal von selbst, immer aber auf Zusatz von festem Kochsalz beginnt die Kristallisation des S.-chinons. Man saugt ab, wäscht mit Wasser bis zur vollständig neutralen Reaktion, streicht auf Ton und trocknet im Vakuum- oder Kohlensäure-Trockenapparat über Chlorcalcium. Nach dem Umkristallisieren aus Eiswasser und Trocknen der Kristalle ergab die Analyse die Zusammensetzung:

$C_{10} H_5 . O_2 . SO_3 Na.$

0,1330 g Substanz: 0,2243 g CO_2; 0,0227 g H_2O.

$C_{10} H_5 . O_2 . SO_3 Na$ Ber. C 46,15 %; H 1,92 %.

Gef. C 45,98 %; H 1,89 %.

0,2560 g Substanz: 0,0716 g $Na_2 SO_4$.

Ber. Na 8,85 %; Gef. 9,05 %.

III. 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure.

Auch dieses Chinonderivat wurde auf dem Wege über die Nitroso- und Amido-Verbindung der 2-Naphtol-3,6-disulfosäure („R"-Säure) erhalten.

Da die Darstellung der

1. 1-Nitroso-2-Naphtol-3,6-disulfosäure

noch nirgends beschrieben ist, so seien hier die Zahlen angeführt, welche als die besten ausprobiert worden sind.

105 g „R"-Salz werden in 1½ Liter Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und dann filtriert. Man verdünnt nun 75—80 cc konzentrierte, rohe Salzsäure

auf einen halben Liter und säuert die Lösung damit an. Nach dem vollständigen Erkalten hält man die Temperatur weiter auf 15° C. und läßt eine Lösung von 20 g Natriumnitrit in 100 cc Wasser langsam zutropfen.

Es geht nicht gut an, mechanisch zu rühren, weil das schöngelbe Nitrosoprodukt sich plötzlich und zu einem steifen Brei ausscheidet. Man muß daher mit einem Holzspatel tüchtig von Hand rühren, um keine Verluste zu erleiden. Die Ausbeute ist sehr gut. In schwefelsaurer Flüssigkeit wird der Brei nicht so steif. Man kann natürlich auch mehr Wasser anwenden und zur Erzielung einer vollständigen Ausbeute mit Kochsalz nachfällen; erhält aber auf dem ersten Wege ein reineres Produkt, das sich aus Wasser leicht umkristallisieren läßt. Man kann den Ansatz beliebig vergrößern, muß aber dann alle Verhältnisse entsprechend berücksichtigen. Längeres Stehenlassen nach dem letzten Zusatz von Natriumnitrit und häufigeres Rühren machen die Ausbeute quantitativ.

2. 1-Amino-2-Naphtol-3,6-Disulfosäure.

Die Reduktion gibt auch hier die besten Resultate, wenn sie rasch und unter Belassung der Temperatursteigerung vorgenommen wird.

Wenn die Nitrosierung und die Reduktion richtig durchgeführt werden, so scheidet sich auch hier das neue Produkt in perlmutterglänzenden Blättchen schon während der Reduktion und beim nachfolgenden Erkalten aus. Man hat dagegen bei unrichtig geleitetenOperationen, wie unvollständige Nitrosierung oder zögernde, kalte Reduktion, Mühe, die Verbindung durch Kochsalz aus ihrer Lösung abzuscheiden. Die auskristallisierte Aminoverbindung läßt sich hier unverhältnismäßig leichter, als dies bei derjenigen des Schäffer-Salzes der Fall war, vom überschüssigen und unwirksamen Zinkstaub trennen,

da sie schon in schwacher Wärme in Wasser leicht löslich ist. Die Reduktion wurde wie folgt vorgenommen.

Das abgesaugte und gut gewaschene Nitrosoprodukt wird mit $1^1/_2$ Liter Wasser zu einer dünnen Suspension angerührt und nun werden unter raschem, kräftigem Rühren 70 g mit wenig Wasser gut verteilter Zinkstaub, sowie ein dünner Strahl Salzsäure, 400 cc konzentrierte Salzsäure auf 600 cc Flüssigkeit verdünnt, hinzugefügt. Die hierbei auftretende, nicht unbedeutende Erwärmung wird nicht zurückgekühlt. Zur Vollendung der Reduktion setzt man noch 20 g gut geschlämmten Zinkstaub hinzu und läßt kurze Zeit nachrühren.[1])

Man filtriert rasch ab, solange die Lösung noch heiß ist und erhält dann beim Erkalten des Filtrates weiße farblose Kristalle von 1-Amido-2-Naphtol-3,6-disulfosäure, welche abgesaugt und auf Ton gestrichen eine perlmutterglänzende, verfilzte Decke bilden. Zur Analyse setzt man beim Umkristallisieren aus Wasser etwas schweflige Säure hinzu, um Luftoxydation zu vermeiden und trocknet im, mit CO_2 Kohlensäure gefüllten Exsikkator. Es war kaum nötig zur Erhöhung der Ausbeute mit Kochsalz eine Nachfällung vorzunehmen. Man erhält direkt ein reines Produkt in annähernd quantitativer Ausbeute.

3. 1,2-Naphtochinon-3,6-disulfosäure.

Bezüglich der Überführung der Amido-Verbindung in Chinon gilt alles das, was bei der Darstellung des Chinons aus dem Schäfferschen Salze bereits mitgeteilt

[1]) Dieses Reduktionsverfahren hat sich auch bewährt zur Spaltung der Azofarbstoffe, aus welchen bisher Griess, Berichte 14, 2041 (1881), Witt, Berichte 21, 3475 (1888) u. f. f. diese Aminoverbindungen erhalten wurden. Die auftretende Erwärmung reicht nicht hin, die auch von mir beobachtete, von Witt, Berichte 21, 3480 (1888); D. R. P. No. 49857 gefundene Umlagerung in das Ammoniumsalz der 1,2-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure zu bewirken.

worden ist. Wenn auch hier die von O. N. Witt vorgeschlagene Oxydation mit konz. Salpetersäure mit weit größerer Sicherheit gelingt, als dies bei der 1-Amido-2-naphtol-6-monosulfosäure der Fall ist, so ist doch auch hier die Oxydation mit Chromsäuregemisch, welche von Witt aus den früher ausführlich angegebenen Gründen der Metallsalzbildung verworfen worden ist, bei weitem die rationellste. Das Oxydationsverfahren selbst gestaltet sich wie folgt:

13,6 g Amido-R-Salz werden mit 160 cc Wasser fein angeschlämmt, mit 200 cc 20 Vol. % iger Schwefelsäure angesäuert und unter Außenkühlung mit Leitungswasser und tüchtigem Schwenken mit 12 — 15 cc 50 % iger Bichromatlösung oxydiert. Man setzt gleich tüchtig Kochsalz und eventuell nach dessen Lösung einen alten Impfkristall zu und erhält einen dicken Brei gelber Kristalle, welche abgesaugt, gewaschen und auf Ton gestrichen werden. Zur Analyse wird aus Wasser umkristallisiert und im Kohlensäure gefüllten Exsikkator getrocknet. Setzt man aus Versehen zu wenig Chromsäurelösung hinzu, so kann man auch hier die Zwischenstufe wahrscheinlicher Chinchydronbildung in Form dunkel und schmierig aussehender Substanzen beobachten.

Analyse:

0,1455 g Substanz. 0,1760 g CO_2; 0,0148 g H_2O.
$C_{10}H_4 . O_2 . SO_3Na . SO_3Na$ Ber. C 33,14 %; H 1,10 %.
Gef. „ 32,98 %; „ 1,13 %.
0,3124 g Substanz. 0,1228 g Na_2SO_4.
Ber. 12,71 % Na; Gef. 12,73 % Na.

Alle diese Chinone müssen mineralsäurefrei, scharf neutral gewaschen werden, weil sonst beim Liegen Schwärzung und Veränderung eintritt, so daß die Substanz für die nachfolgenden Versuche unbrauchbar wird.

Um die allgemeine Anwendbarkeit des in meiner Arbeit als praktisch befundenen, erprobten Reduktionsverfahrens mit Zink und Schwefelsäure für die Nitrosonaphtole zu prüfen, habe ich noch das 1-Nitroso-2,6- und 1-Nitroso-2,7-Dioxynaphtalin, sowie die 1-Nitroso-2-Naphtol-3-Carbonsäure und die 1-Nitroso-2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure der Reduktion unterworfen, die den beim 1-Nitroso-2-Naphtol selbst, bezw. beim „R" Salz beschriebenen Verhältnissen angepaßt war.

Die Darstellung der Nitrosoverbindung des 2,6-Dioxynaphtalins ist bisher nur in der Patent-Literatur D. R. P. No. 59268 beschrieben. Da diese Beschreibung eine zweifelsfreie Nacharbeitung nicht gestattet, so führe ich das von mir ausgearbeitete Nitrosierungs-Verfahren hier an.

32 g $C_{10}H_6(OH)_2$ 2,6-Dioxynaphtalin werden unter schwachem Erwärmen gelöst in 250 cc Wasser unter Zusatz von 36 cc Natronlauge 38° Bé. Man läßt erkalten und filtriert nun in 120 cc 40%iger Essigsäure ein. In die so erhaltene Suspension trägt man unter Kühlung auf 10—15° C und Rühren tropfenweise eine Lösung von 14 g Natriumnitrit in 70 cc Wasser ein. Man läßt längere Zeit nachrühren, saugt ab, trocknet auf Ton und kristallisiert für besondere Zwecke und Analyse aus Alkohol um.

Für die weitere vorzunehmende Reduktion genügt scharfes Absaugen und Nachwaschen. Man schlämmt dann mit Wasser an, rührt und kühlt auf 10—15° C, setzt 200 cc 60 G%ige Schwefelsäure zu und trägt 50 g Zinkstaub in 4—5 für sich angeschlämmten Portionen ein. Das 1-Amido-2,6-Dioxynaphtalin ist in Schwefelsäure etwas löslich [1]) und wird zur Isolierung mit Kochsalz gefällt. Den Rückstand digeriert man mit konzentrierter, dann mit verdünnter Salzsäure, er-

[1]) bezw. das schwefelsaure Salz desselben in Wasser.

wärmt, filtriert und erhält beim Erkalten schöne Kristalle des Chlorhydrates. Die Verarbeitung des 2,7-Dioxynaphtalins ist wesentlich leichter, da erstens die Nitrosierung auch in mineralsaurer Lösung gelingt, zweitens das schwefelsaure 1-Amido-2,7-Dioxynaphtalin in Wasser schwer löslich ist, dagegen das Chlorhydrat desselben nach dem Digerieren mit Salzsäure und Auskochen mit Wasser im Filtrate beim Erkalten schön auskristallisiert. Die Oxydation zu den entsprechenden Chinonen gelingt leicht durch Auflösen von 21 g Chlorhydrat in Wasser und Eingießen in kaltes Chromsäuregemisch, enthaltend 25 g Natriumbichromat und 33 g Schwefelsäure. Die erhaltenen 6, 1, 2- bezw. 7, 1, 2-Oxynaphtochinone sind mehr amorpher Natur, rotbis rotbraun gefärbt, leicht löslich in Natriumbisulfit und nach der beim 1,2-Dioxynaphtalin angegebenen Methode leicht überführbar in 1, 2, 6- bezw. 1, 2, 7-Trioxynaphtaline, welche sehr leicht wasserlöslich sind. Diese Reduktionsmethode der Chinone: Einleiten von SO_2-Gas in die schwefligsaure, gekühlte Suspension oder Lösung führte auch bei den sulfierten Chinonen zu den entsprechenden 1, 2, - 6; 1, 2, - 3, 6; 1, 2, - 3, 6, 8 - Dioxynaphtalin-mono-, di- und trisulfosäuren, die ebenfalls ziemlich leicht wasserlöslich sind.

B. Direkte Oxydation der Chinone:

I. 2-Oxy-1,4-Naphtochinon.

Wenn man 1,2-Naphtochinon mit Natronlauge behandelt und sofort wieder ansäuert, so erhält man eine Substanz, aus der durch kein Kristallisationsmittel mehr das Naphtochinon selbst oder eines seiner einfacheren Derivate zu erhalten ist. Auch die Reduktion mit

schwefliger Säure, welche sonst beim β-Naphtochinon und seinen einfacheren Derivaten (z. B. Dinaphtyldichinon) zu gut charakterisierten Reduktionsprodukten führt, ergab hier kein Resultat.

Bei längerem Stehen des β-Naphtochinons in der alkalischen Flüssigkeit wird die Lösung dann schmutziggrün bis gelb, ohne daß es möglich wäre, aus diesen sichtlich weiter oxydierten Lösungen einen bestimmten Körper zu gewinnen.

Auch die Anwendung der Weiteroxydation solcher Lösungen mittels Kaliumpermanganat, Luft (wie beim Dinaphtyldichinon), Wasserstoffsuperoxyd oder Metallsuperoxyden, rotem Blutlaugensalz führten nicht zu einfachen Substanzen. Ganz anders gestaltet sich dagegen die Oxydation, wenn man das Chinon, ohne es vorher in Alkali zu lösen, gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge behandelt. Man erhält dann in allen Fällen zunächst eine orangefarbene Lösung, aus der sich beim Ansäuern ein nur schwach gelb gefärbtes Produkt ausscheidet.

Nachdem ich also die Schwierigkeiten in der Herstellung der Chinone überwunden hatte und dank der Unterstützung unserer deutschen Farbenfabriken, ich hebe die **Elberfelder Farbwerke von Bayer** besonders hervor, in hinreichenden Besitz meines eigentlichen Ausgangsmaterials gelangte, konnte ich die verschiedenen Oxydationsmittel in saurer und alkalischer Flüssigkeit zur Untersuchung heranziehen. Wie schon erwähnt, führten dieselben nur bei Anwendung einer alkalisch gemachten Wasserstoffsuperoxydlösung zu einem Resultat, das weitere Mühe angebracht erscheinen ließ. Ich erhielt bei meinen wiederholten Handversuchen oft zumindest eine orangefarbene Lösung, aus welcher durch Ansäuern ein einheitlicher Körper isoliert werden konnte; zuweilen setzten sich sogar beim Reiben mit dem Glasstabe an den Wänden des Probierglases schimmernde Kriställchen an. Ich ging daher nun

systematisch vor und variierte bei neuen Versuchen stets nur eine Bedingung, sei es in der Konzentration, Temperatur oder Reihenfolge.

Auf diese Weise ermittelte ich die folgenden Verhältnisse als die besten.

Man reibt z. B. 1,6 g β-Naphtochinon mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei und stellt die Schale in eine größere, um von außen kühlen zu können. Man verdünnt nun die 20-fache Menge Wasserstoffsuperoxyd (3 Gew.-Prozente Wasserstoffsuperoxyd) und 10 cc Natronlauge 38° Bé auf das doppelte Volumen und gießt mit einem Male in die Schale ein. Man verreibt rasch und beobachtet zuerst eine orangebraune Lösung, aus welcher sich manchmal sofort und oft erst auf Zusatz von weiterer konzentrierter Natronlauge oder auch von Kochsalz schöne rote Kristalle mit metallischem Oberflächenreflex ausscheiden, die nichts anderes sind als 2-Oxy-1,4-naphtochinonnatrium. Das daraus hergestellte 2-Oxy-1,4-naphtochinon schmolz bei 190° C und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1310 g Substanz: 0,3330 g CO_2; 0,0401 g H_2O.
$C_{10}H_5O_2 \cdot OH$ Ber. C 68,96; H 3,45.
Gef. „ 69,11; „ 3,40.

Ich habe immer beobachten können, daß eine alkalische Naphtochinonlösung sich in dünnen Streifen an den Berührungsstellen mit Luft blaurot färbt. Da selbst tagelanges Durchleiten von Luft in der Kälte oder am Rückflußkühler auch nur denselben geringen Erfolg zeitigte, wollte ich denselben Versuch, wie auch den der angeführten Oxydation mit dem einfacheren Benzochinon anstellen. Da das Benzochinon selbst sehr teuer ist und seine Darstellung nach der Vorschrift von Nietzki[1]), wie diese in den Anleitungen zum präparativen

[1]) Berichte 20, 2283 (1887).

Arbeiten enthalten ist, große Mengen Äther erfordert, habe ich es vorgezogen, vom Hydrochinon auszugehen, welches durch seine Verwendung als photographischer Entwickler ein leicht zugängliches Handelsprodukt ist. Ich habe hierbei, wie auch bei anderen Versuchen gefunden, daß man bessere Ausbeuten erzielt, wenn man statt einer Lösung nur eine feine Suspension anwendet. Ich stellte mir eine warm konzentrierte Lösung von 22 g Hydrochinon in Wasser her, säuerte mit 30 cc konz. Schwefelsäure an und ließ unter Rühren erkalten. Ich kam mit äußerer Kaltwasserkühlung auch bei der nachfolgenden Oxydation mit 80 cc 50 %iger Natriumbichromatlösung (Überschuß) vollständig aus. Das direkt entstehende grüne Chinhydron geht bald in Chinon über, das durch seinen eminenten Geruch deutlich wahrzunehmen ist und ausgeschieden bleibt. Es wird nach dem Absaugen und Trocknen aus Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut, so daß eine Ausschüttelung des Filtrates mit Äther überflüssig ist. Es zeigt den Schmelzpunkt 116° C. Wie vermutet, tritt auch hier das Farbenspiel der alkalisch gemachten, wässerigen Lösung an den Berührungsstellen mit Luft auf.

Die Isolierung dieses, die Färbung verursachenden Körpers ist mir ebensowenig gelungen, wie die des Oxybenzochinons, wenngleich ich letzteres in Lösung sicher in Händen hatte.

Dagegen lenkte eine Erscheinung meine Aufmerksamkeit auf Metallsalze des Chinons, welche es dann leicht möglich machten, Homologe des Chinons darzustellen.

Wenn man nämlich trockenes Benzochinon in mit Natrium entwässertem Äther oder Benzol löst und metallisches, zwischen Filtrierpapier getrocknetes und fein zerschnittenes Natrium einwirft, beobachtet man eine Wasserstoffentwicklung und daß die gelbgefärbte Lösung allmählich entfärbt wird; gleichzeitig verschwindet der intensive Chinongeruch und die Natriumschnitzel

überziehen sich mit einer dunkelblauen Kruste, welche auf Ton verstrichen einen hellen blauen Strich erzeugt. Behandelt man diese Krusten mit Salzsäure, so tritt der Chinongeruch sofort wieder auf, auch die gelbe Färbung erscheint allmählich. Anstatt Natrium kann man auch Natriumäthylat, Baryumsuperoxyd und dessen Hydrat anwenden.

Da es zeitraubend war, festzustellen, wieviel Metallatome an das Chinon gebunden wurden, bin ich vorläufig zu meinem eigentlichen Thema zurückgekehrt.

Die direkte Oxydation mit einer stark alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung versuchte ich nun auch bei meinen übrigen Chinonen.

In denselben Verhältnissen auf das Dinaphtyldichinon übertragen, jedoch mit der Berücksichtigung des doppelten Molekulargewichtes, fand ich, daß das Dinaphtyldichinon hierbei aufgespalten und in zwei Moleküle β-Oxy-α-Naphtochinon überführt wurde. Korn[1]) machte dieselbe Beobachtung bei Luftoxydation. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1540 g Substanz: 0,3910 g Co_2; 0,0476 g H_2O.
$C_{10}H_5O_2 \cdot OH$; Ber. C 68,96%; H 3,45%.
Gef. C 69,23%; H 3,43%.

Die Versuche gelangen auch wiederholt bei Ersatz der Natronlauge durch Natriumacetat- und Kochsalz-Lösung.

Die 6- bezw. 7-Oxy-1,2-Naphtochinone konnten wohl auch oxydiert werden, doch gelingt die Isolierung der Dioxychinone nur schwierig.

Wiederholte systematische Versuchsreihen haben mich in den Stand gesetzt, das Chinon aus dem Schäffer-Salz zu oxydieren und die, wie bereits erwähnt, schon auf anderem Wege[2]) erhaltene 2-Oxy-1,4-Naphtochinon-6-monosulfosäure leicht und direkt zu isolieren.

[1]) Berichte 17, 3021 (1885).
[2]) D. R. P. No. 100703 (A. 5483/12).

2,6 g „S"-chinon werden in einer Schale mit wenig Wasser angeschlämmt. 26 cc unserer 3 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung und 13 cc Natronlauge von 38° Bé werden für sich auf das doppelte Volumen verdünnt und vereinigt. Man übergieße nun den Chinonbrei mit dieser Oxydationsflüssigkeit, verreibe gründlich bis zur vollständigen Lösung und salze aus. Die Schale stellt man zweckmäßig stets in eine größere, um die auftretende Reaktionswärme zurückkühlen zu können. Die Flüssigkeit füllt sich nun bald mit schönen roten Kristallen an, welche aus heißem Wasser zu prächtigen Nadeln von rotem, metallischem Glanz umkristallisiert werden. Sie stellen das Na-Salz der 2-Oxy-1,4-Naphtochinon-6-monosulfosäure dar.

Die Analyse der trockenen Kristalle ergab:

0,0852 g Substanz: 0,0411 g Na_2SO_4.
$C_{10}H_4O_6SNa_2$; Ber. 15,43 %; Gef. 15,61 % Na.
0,0531 g Substanz: 0,0776 g CO_2; 0,0008 g H_2O.
$C_{10}H_4O_6SNa_2$; Ber. C 40,27 %; H 1,34 %.
Gef. C 39,85 %; H 1,65 %.

Wie die vorliegenden Resultate zeigen, sind die Na-Salze des β-Oxy-1,4-Naphtochinons und seiner Derivate rot gefärbt. Bei den wiederholten Versuchen, das R-chinon zu oxydieren, ging die Farbe der Lösung in ein intensives Gelb über, und ich konnte mit Kochsalz einen gelbgefärbten Körper isolieren. Ich konnte diesen in analysenreiner Form nicht fassen, da infolge seiner großen Wasserlöslichkeit stets Kochsalzlösung angewandt werden mußte, um ihn zu isolieren, bezw. umzukristallisieren, ohne die Ausbeute erheblich zu verringern. Die stets geringe, jedoch beste Ausbeute erhielt ich bei folgendem Ansatze:

2 g „R"-chinon werden in 20—25 cc Wasser gelöst, welches Verhältnis je nach der Reinheit des Materials

eine in der Kälte nahezu gesättigte Lösung repräsentiert. Bei großer Handfertigkeit genügt auch eine feine Suspension, da bei nachherigem Zusatze von 20 cc Wasserstoffsuperoxyd und 10 cc Natronlauge von 38° Bé, welche beide Reagentien vorher auf das doppelte Volumen verdünnt wurden, Lösung eintritt. Bei starker Außenkühlung gelingt es, den variierenden Farbenton bei intensiv Gelb festzuhalten und durch festes Kochsalz gelbe Kristalle abzuscheiden. Einmal gebildete und getrocknete Kristalle sind länger haltbar und zeigen nicht mehr diese enorme Löslichkeit in Wasser. Es ist interessant, daß dieses Oxydationsprodukt sich in Mineral- und organischen Säuren zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst, welche auf Zusatz von Alkali wieder gelb wird.

Die Unbeständigkeit dieses Oxydationsproduktes, die gelbe Farbe und das besondere Verhalten legten die Vermutung nahe, ein α-Oxy-β-Naphtochinonderivat in Händen zu haben und außerdem mit Hilfe dieses „R"-chinons, eines bereits vielseitig besetzten Moleküls, auch in anderer Richtung aufklärende Versuche anstellen zu können.

C. Konstitutionsfragen.

Es lag nicht allzuweit, Anilin und Phenylhydrazin auf die neuen Chinone einwirken zu lassen und besonders die mit letzterem zu erhaltenden Kondensationsprodukte einem Vergleiche mit den verwandten Oxyazokörpern zu unterziehen.

Ich löste 1,3 g S-chinon in 25 cc Wasser auf und setzte soviel Alkohol hinzu, daß eine schwache Trübung, Auscheidung des Chinons, zu beobachten war. Ich erwärmte nun schwach im Wasserbade und fügte nunmehr zu der klaren Lösung 0,7 g Anilin, mit 5 cc

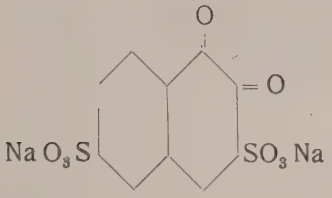
Alkohol verdünnt, hinzu. Bei diesem Ansatze, wie bei einem solchen mit proportionalen Vielfachen, beginnt nach kurzem Stehen und Erkalten die Ausscheidung dunkelrot gefärbter Kristalle. Ich habe diese erste Kristallisation abgesaugt und fand, daß die Ausbeute gut ist und im Filtrate weder durch Einengen noch durch Fällen nennbare Mengen brauchbarer Substanz zu gewinnen sind. Dieser neue Körper ließ sich aus heißem Wasser und auch aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Die Analyse der Exsikkator-trockenen Kristalle ergab:

0,1476 g Substanz: 0,2568 g CO_2; 0,0523 g H_2O.
$C_{16}H_{10}O_5NSNa + 3H_2O$; Gef. C 47,44 %; H 3,93 %.
Ber. C 47,40 %; H 3,95 %.

Ich möchte hierbei nicht unerwähnt lassen, daß das Anilinonaphtochinon aus Anilin und 1,2 Naphtochinon mit Schwefelsäure Salze zu bilden scheint.

In steter Fortsetzung meiner Versuche ließ ich Anilin auf das R-chinon einwirken. 1,4 g R-Chinon werden in 19 cc kaltem Wasser gelöst und soviel reiner Alkohol hinzugesetzt, bis eine schwache Ausscheidung von R-chinon beginnt. Infolge der größeren Löslichkeit des R-chinons, wie auch des zu erwartenden Produktes in Wasser ist es für eine direkt gute Ausbeute unbedingt erforderlich, diesen Umweg zu wählen. Man bringt nun die schwache Suspension durch Einstellen in vorgewärmtes Wasser in Lösung und fügt 0,37 g Anilin, in 5 cc Alkohol gelöst, hinzu. Es scheiden sich nun beim Erkalten bald prächtige, orangefarbene Kristalle ab, welche abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Exsikkator getrocknet werden. Die Analyse der aus heißem Wasser und in diesem Falle besonders aus heißem, verdünntem Alkohol umgereinigten Kristalle ergab:

0,1772 g Substanz 0,2358 g CO_2 ; 0,0570 g H_2O.



$C_{16}H_9O_8NS_2Na_2 + 4H_2O$.

Ber. C 36,57 %; H 3,23 %.

Gef. C 36,28 %; H 3,50 %.

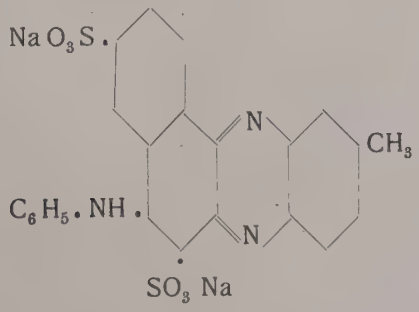
$NH \cdot C_6H_5$

Die andere, blassere Färbung des Anilino-R-chinons ließ wiederum ein Derivat des β-Naphtochinons vermuten, und der Körper zeigte auch tatsächlich die diesem als o-Diketon eigene Kondensationsfähigkeit mit o-Diaminen, welche das Anilino-S-chinon nicht aufwies.

2,0 g Anilino-R-chinon werden in 50 %iger Essigsäure gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von 0,75 g Toluylen-o-diamin bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt. Man trachte mit 20 cc Flüssigkeit auszukommen, was erreichbar ist, da die Base sich in Essigsäure selbstredend leicht löst. Die auftretende, schwache Reaktionswärme ist nicht störend, da die Kondensation allmählich erfolgt und bei Kühlung sehr verzögert wird.

Die Lösung nimmt nach einigem Stehen und Schwenken des Kölbchens eine tiefblutrote, satt tingierende Färbung an.

Mit Kochsalzlösung fällt man die Substanz, welche auch aus den üblichen Lösungsmitteln stets wieder gallertartig herauskommt.



0,1868 g Substanz: 13,7 cc N (19,5° C, 724 mm).
$C_{23} H_{15} O_6 N_3 S_2 Na_2$. Ber. N 7,79 % Gef. N 8,00 %
0,1147 g Sbst: 0,2143 g CO_2; 0,0295 g H_2O.
Ber. C 51,20 %; H 2,78 %
Gef. C 50,95 %; H 2,85 %
0,0985 g Sbst: 0,0841 g $BaSO_4$.
Ber. S 11,87 %; Gef. S 11,72 %.

Bevor ich zu meiner letzten Versuchsreihe übergehe, d. i. die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die dargestellten Chinone, will ich nicht unerwähnt lassen, daß ich die zum Vergleiche benötigten, verwandten Oxyazokörper selbst dargestellt habe und deren Herstellung in guten Ausbeuten kurz beschreiben.

9,3 g Anilin werden in einigen Kubikzentimetern Salzsäure gelöst und dann mit 40 cc konz. Salzsäure und 20 cc Wasser versetzt.

Dieser große Überschuß an Salzäure ist notwendig. Man kühlt nun die Flüssigkeit auf 0° ab und hält Eisstückchen bereit, um die beim tropfenweisen Zusatze einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 25 cc Wasser auftretende Reaktionswärme sofort unschädlich zu machen. Man setzt etwas Nitrit zu und wartet, bis der Anschlag auf Jodkaliumstärkepapier verschwunden ist. Man rührt kräftig mit einem Spatel, kühlt stark und setzt wieder Nitrit zu. Eine Probe der Diazolösung darf mit überschüssiger Natriumacetatlösung keinen gelbgefärbten Niederschlag mehr, sondern höchstens eine schwachgelbe Färbung geben. Es ist nämlich wohl im Auge zu behalten, daß nicht-diazotiertes Anilin beim nachfolgenden Kombinieren weit schädlicher ist, als wenig überschüssiges Nitrit

Man stellt sich vorher alkalische Lösungen von β-Naphtol- und seinen Derivaten in Natronlauge, bezw. Soda her, wobei man aber beim 1,2-Naphtolnatrium auf die Dissoziations-Konzentration Rücksicht nehmen muß. Die Sodamenge berechne man mit einem Molekül auf je

ein Molekül angewandter Salzsäure, um durch die Bildung von Bikarbonat das starke Schäumen zu umgehen. Bei genügender Sodamenge oder auch bei vorherigem Zusatze von Kochsalzlösung fällt der Farbstoff direkt aus, wenn man die diazotierte Base in die überschüssige, alkalische Naphtollösung eingießt. Man wählt für diese am besten eine Temperatur von ungefähr 20° C und rührt nach dem Paaren kräftig von Hand durch, bis der Farbstoff sich kristallinisch und vollständig abgesetzt hat.

Für meine vergleichenden Versuche kombinierte ich salzsaures Diazobenzol mit:

1) 2-Naphtol-Natrium
2) 2- „ -6-monosulfosaurem Natrium (Schäffer-S.)
3) 2- „ -3, 6-disulfosaurem „ (R.-S.)
4) 2- „ -3, 6, 8-trisulfosaurem „ .
5) 2- „ -3-monocarbonsaurem „ (F. P. 216° C)

Die erhaltenen Farbstoffe, von nicht einheitlicher Nomenklatur, ließen sich z. T. aus heißem Benzol oder Alkohol und heißem Wasser direkt umkristallisieren. Eine oberflächliche Reinigung erzielt man aber auch durch alkalische Lösung und Fällung mit einer Säure.

Die Kombination von 1,2-Naphtochinon mit Phenylhydrazin ergibt weiter keine besondere Schwierigkeit.

Man verreibt 3,16 g 1,2-Naphtochinon mit 30 cc Eisessig, verdünnt 4 cc konz. Salzsäure auf 40 cc und löst darin 3,24 g Phenylhydrazin auf. Nach der Vereinigung von Suspension und Lösung setzt man noch 15 cc Eisessig hinzu, erwärmt schwach im Wasserbade der vollständigen Lösung wegen und läßt dann langsam erkalten. Bei dieser Reihenfolge und Konzentration ist die Gasentwickelung gering und die Kristallisation eine prächtige und ziemlich vollkommene. Die Kristalle werden nach eintägigem Stehen oder auch früher abgesaugt und aus Alkohol umgelöst. Sie zeigen den

Schmelzpunkt 134° C und sind in verdünnter Natronlauge löslich.

Weit stärker ist die gleichzeitig auftretende Gasung, wenn man S-chinon in ähnlicher Weise mit Phenylhydrazin kondensieren will und noch in weit höherem Grade bei Anwendung von R-chinon. Es schien anfangs unmöglich, das Kondensationsprodukt zu fassen, da der scheinbar richtige rötliche Farbenton der Lösung alsbald erblaßte.

Als ich endlich bei Handversuchen Kristallisation beobachtete, glaubte ich die sichere Fährte gefunden zu haben und dennoch bleibt die Ausbeute sehr verschieden und stets gering. Die Bedingungen scheinen an ein ganz bestimmtes Verhältnis geknüpft zu sein, und schon die geringste Abweichung hat ein Versagen zur Folge.

Aus diesem Grunde will ich einige Beispiele anführen, die ein negatives Resultat zur Folge hatten und zeigen, daß selbst die Gegenwart von Katalyten oder die Anwendung von sonst sehr günstig wirkenden Kondensationsmitteln, wie Salzsäure, Zinkchlorid, etc. keine größere Sicherheit in der Ausbeute mit sich brachte.

Die peinlichste Einhaltung der scheinbar günstigsten Bedingungen tat beim R-chinon besonders not.

Es erweckte den Anschein, einen größeren Überschuß an Phenylhydrazin zu vermeiden, um seiner nachträglich reduzierenden Wirkung vorzubeugen, und dagegen die Flüssigkeiten, Lösungen, stärker sauer zu halten.

Die Handversuche lehrten jedoch, daß mehr überschüssiges Phenylhydrazin rascher kondensierend wirkt.

Zu ungünstigen Resultaten führten die Ansätze in salzsaurer, salpeter- oder oxalsaurer Flüssigkeit mit oder ohne Zusatz von Alkohol-Eisessig und Anwendung verschiedener, mittlerer Temperaturen.

Am besten bewährte sich Schwefelsäure in 20 vol.-prozentiger Verdünnung angewandt.

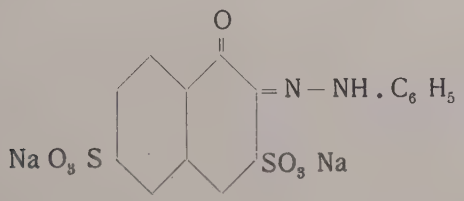
1,8 g S-chinon werden in 30 ccm Wasser durch Verreiben gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 1,08 g Phenylhydrazin und 5 ccm konz. Salzsäure versetzt.

2,5 g R-chinon werden nach erfolgter Lösung in gleichfalls 30 ccm Wasser ebenso behandelt. Die Flüssigkeiten gasen wohl ziemlich, nehmen aber allmählich eine rötliche Färbung an, welche zuweilen durch Einstellen in ein ca. 60° C warmes Wasserbad oder Zusatz von Eisessig bezw. Alkohol intensiver wird. Es erfolgt aber niemals eine kristallinische Ausscheidung gefärbter Produkte, und das Einengen am Wasserbade führt auch bei Anwendung verminderten Luftdruckes zu Schmieren.

Das unsymmetrische Methylphenylhydrazin, welches Mc Pherson [1]) bei seinen Arbeiten zur Aufklärung beregter Konstitutionsfrage anwendet, ergab auch keine besseren Erfolge.

2 g R-chinon werden mit 25 ccm Wasser gelöst, hierauf 25 ccm 20 vol.-prozentiger Schwefelsäure zugesetzt und unter Kaltwasserkühlung vereinigt mit einer, mit 10 ccm 20 vol.-prozentiger Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 2,5 g Phenylhydrazin in 25 ccm reinem Alkohol.

Es entsteht immer eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung; die Lösung wird orangefarbig, und nach 1—2 tägigem Stehen scheidet sich das Hydrazon in schönen, orangefarbenen Nadeln ab. Diese werden abgesaugt, auf Ton getrocknet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zur Analyse im Vakuum-Exsikkator aufbewahrt.



[1]) Chem. Zentralblatt 1900, I. 30.

0,0682 g Substanz: 0,0850 g CO_2, 0,0252 g H_2O.
0,0508 g „ 2,5 ccm N (22°, 721 m/m).
$C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2 + 6H_2O$ Ber. C 34,28; H 3,92; N 5,00.
Gef. „ 33,98; „ 4,10; „ 5,28.

1 g S-chinon wurde in 17 cc Wasser gelöst und mit 20 cc 20 vol.-prozentiger Schwefelsäure versetzt, hierauf unter Kaltwasserkühlung vereinigt mit einer, mit 8 cc 20 vol.-prozentiger Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 1,7 g Phenylhydrazin in 17 cc reinem Alkohol.

Die Lösung wird hier stark rot, und schon nach einigem Stehen scheidet sich das Kondensationsprodukt aus, welches dem Farbstoff aus Schäffer-Salz und diazotiertem Anilin außerordentlich ähnlich ist.

Ich habe es nach dem Absaugen getrocknet auf Ton, aus Wasser umkristallisiert und für die Analyse im Vakuum-Exsikkator aufbewahrt.

0,1147 g Substanz: 0,2299 g CO_2; 0,0331 g H_2O.
$C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$; Ber. C 54,86 %; H 3,14 %.
Gef. C 54,65 %; H 3,20 %.
0,0825 g Substanz; 0,0569 g $BaSO_4$.
Ber. S 9,14 %; Gef. 9,47 %.

Unter diesen Verhältnissen der zwei letzten Ansätze erhielt ich stets sichere Resultate, wenn auch die Ausbeuten manchmal zu wünschen übrig ließen, aber stets besser waren, wenn man die wässerige Lösung der Chinone durch Zusatz von Alkohol in eine feine Suspension überführte. Man muß dann nur mehr Vorsicht und Geduld anwenden und darf ungelöste Ausscheidungen nicht als neue Kristallisationen ansehen und muß sich überzeugen, daß vor diesen vollständige Lösung statthatte.

Im Filtrate kann man in ergänzender Bestätigung der Beobachtungen Zinckes[1]) mit Kochsalz ein weißes

[1]) Berichte 17, 3030 (1884).

Salz fällen, das sich aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet, was jedoch nicht so interessant und wichtig ist, wie seine Bildung bei den nachfolgenden Versuchen. Durch die beschriebene halbwegs sichere Methode war es mir nun möglich, von geringen Mengen der Chinone ausgehend, allmählich mehr dieser Kondensationsprodukte darzustellen und ihre Eigenschaften zu vergleichen.

Die Chinone sind ja in schwefliger Säure unter gleichzeitiger Reduktion löslich.

Ich versuchte also zuerst schweflige Säure und Natriumbisulfitlösung (angesäuert, SO_2 im st. n.) auf die erhaltenen Phenylhydrazin-Kondensationsprodukte einwirken zu lassen.

Hierbei zeigte es sich, daß das Produkt aus Schäffer-Chinon keine dauernde Veränderung erleidet, das heißt beim nachherigen Zersetzen mit Säuren als roter Farbstoff wieder erscheint, während das Produkt aus R-chinon hierbei vollständig und dauernd verändert, in das bereits genannte Phenylhydrazinsalz der 1,2-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure umgewandelt wird.

Es ist ebenso interessant, daß eine, auch geringe Spur Phenylhydrazin schon bei kurzem Kochen dieselbe Wirkung hervorruft, während auch hierbei das Produkt aus S-chinon unverändert bleibt.

Ich sah mich daraufhin veranlaßt, das Kondensations-Produkt aus 1,2-Naphtochinon und Phenylhydrazin nachträglich denselben Einwirkungen zu unterwerfen und fand nach stunden- bis tagelangem Kochen mit den genannten Agentien den Schmelzpunkt des Produktes unverändert mit 134—135° C., wie bei dem ursprünglichen, reinen, wiederholt umkristallisierten Körper.

Ich habe das aus dem R-chinonhydrazon erhaltene Phenylhydrazinsalz wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und konnte stets Phenylhydrazin qualitativ nachweisen.

Auch die Analysenresultate berechtigen zu der Annahme dieses Produktes.

0,1413 g Substanz: 0,1891 g CO_2 0,0606 g H_2O.
$C_{16}H_{15}O_8N_2S_2Na + 4$ aqa; Ber. C 36,78 %; H 4,40 %.
Gef. C 36,49 %; H 4,76 %.
0,0816 g Substanz: 4,1 cc N bei 726 mm und 20° C.
Ber. N 5,36 %; Gef. N 5,48 %.

Wenn ich noch überlege, daß die Farbe des Kondensationsproduktes aus Phenylhydrazin und R-chinon bloß orangen ist und im Gegensatze zu dem analogen Produkte aus S-chinon keinen Vergleich mit dem Farbstoff zuläßt, so werde ich bestärkt in der Annahme, in diesem Körper ein „wahres Hydrazon" dargestellt zu haben, während die übrigen Kondensationsprodukte „Oxyazokörper" sind. In meiner Einleitung habe ich hervorgehoben, daß das besondere Verhalten der R-Säure und ihrer Entwicklungsderivate auf die 3-ständige Sulfogruppe zurückgeführt werden kann und zu der Annahme berechtigt, in den erhaltenen, neuen Körpern wirkliche Derivate des β-Naphtochinons vorauszusetzen.

Ich bleibe bestrebt, durch Hinzuziehung weiterer Oxynaphtalinderivate mit besetzter 3-Stellung, wie 2-Naphtol-3,6,8-trifulsosäure, β-Oxy-3-Naphtoësäure vom F. P. 216° C., etc. die Beweisführung zu kräftigen und zu stützen.

Ich glaube durch diese Versuche die Konstitutionsfrage klarer gelegt zu haben, als es bei anderen Versuchen der Fall ist, welche auf Reaktionen bei Kochhitze und hohen Temperaturen, pyrogenen Reaktionen beruhen, bei denen schon von Haus aus Umlagerungen leicht möglich sind.